

P
TENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-218734

(43)Date of publication of application : 18.08.1995

(51)Int.Cl.

G02B 6/00
C08F220/22
C08F220/28
C08F220/34
C08F220/34

(21)Application number : 06-008325

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 28.01.1994

(72)Inventor : MISHIMA TAKAYUKI
YAJIMA AIKO
OKUMI CHIKASUKE
KOJIMA HIROYUKI

(54) RESIN COMPOSITION AND PLASTIC CLAD OPTICAL FIBER FORMED BY USING THE SAME

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a plastic clad optical fiber having a high numerical aperture by incorporating a specific methacrylate therein.

CONSTITUTION: The methacrylate having a hydrooxy group and/or amino group and having a fluoroalkyl group and the methacrylate resin compsn. component having at least one urethane bond and fluoroalkyl group in the molecule are obtd. The structural numerical aperture NA of the optical fiber is expressed by $NA=(n1^2-n2^2)$. In the formula, h1 denotes the refractive index of the core, n2 denotes the refractive index of clad. Then, the refractive index of the core may be necessitated to be increased or the refractive index of the core may be decreased in order to increase NA. The plastic clad optical fiber increased in the NA of the optical fiber is obtd. by cladding the cured matter of the resin compsn. having a low refractive index and the excellent mechanical strength on the fiber. The resin compsn. may preferably a compd. having fluorine atoms in the compd. therein in order to lower the refractive index.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 19.09.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3134648

[Date of registration] 01.12.2000

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

特開平7-218734

(43) 公開日 平成7年(1995)8月18日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 2 B 6/00	3 8 6			
C 0 8 F 220/22	MMT			
220/28	MML			
220/34	MMR			
	MMW			

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平6-8325	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目 5 番33号
(22) 出願日	平成6年(1994)1月28日	(72) 発明者	三島 隆之 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	矢嶋 愛子 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	奥見 慎祐 大阪府大阪市此花区島屋一丁目 1 番 3 号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 青山 葆 (外 1 名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 樹脂組成物およびそれを用いたプラスチッククラッド光ファイバー

(57) 【要約】

【構成】 (A) ヒドロキシ基および／またはアミノ基を有し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、および(B)分子中にウレタン結合およびフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする樹脂組成物、ならびに該組成物の硬化物から形成されたクラッド材を有するプラスチッククラッド光ファイバー。

【効果】 本発明のプラスチッククラッド光ファイバーは従来に比べてNAが大きい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A)ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、および(B)分子中にウレタン結合およびフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートを含むことを特徴とする樹脂組成物。

【請求項2】 分子中にウレタン結合およびフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)が一般式：

$$\text{CH}_2=\text{CXCOOR}_1\text{OCONHR}_2\text{NHCOOR}_3\text{OCOCX}=\text{CH}_2$$

[式中、Xは水素またはメチル基、 R_1 および R_3 はフルオロアルキル基、 R_2 はアルキル基、アリール基または環状アルキル基である。]で表される請求項1に記載の樹脂組成物。

【請求項3】 石英または光学ガラスをコアとし、コアよりも低屈折率のプラスチックをクラッドとする光ファイバーにおいて、クラッド材が、

(A)ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、および(B)分子中にウレタン結合およびフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートを含んでなる樹脂組成物の硬化物であることを特徴とするプラスチッククラッド光ファイバー。

【請求項4】 分子中にウレタン結合およびフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)が一般式：

$$\text{CH}_2=\text{CXCOOR}_1\text{OCONHR}_2\text{NHCOOR}_3\text{OCOCX}=\text{CH}_2$$

[式中、Xは水素またはメチル基、 R_1 および R_3 はフルオロアルキル基、 R_2 はアルキル基、アリール基または環状アルキル基である。]で表される請求項3に記載のプラスチッククラッド光ファイバー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、樹脂組成物およびその硬化物をクラッドとするプラスチッククラッド光ファイバーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】 従来、プラスチッククラッド光ファイバーのクラッド材としてシリコーン樹脂(特開昭58-30703号公報)が知られていた。しかしこのクラッド材では機械的強度不足の故に、近年要求される圧着式コネクタ付けによる端末処理の簡易化に対応することができない。これに対し、特開昭62-250047号公報、米国特許第4,707,076号あるいは特開平3-166206号公報に開示されているように、紫外線硬化型樹脂組成物を用いたクラッド材が提唱されている。これらの樹脂組成物は紫外線硬化による架橋構造をとるため機械的強度に優れており、これらをクラッド材として用いた光ファイバーは圧着式コネクタの適用が可能である。またこれらクラッド材を用いた場合、光ファイバ

一の生産速度が向上するといつて過言も有している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらの樹脂組成物をクラッドとして用いた光ファイバーは光源素子との光結合効率を表すパラメータであるNA(開口数)が十分に大きくないために、光源からの光を効率的に光ファイバーに取り込めないという問題点があった。本発明の目的は、高NAを有し、かつ、圧着式コネクタの適用が可能なプラスチッククラッド光ファイバーおよびそのクラッド材に適した樹脂組成物を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、(A)ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、および(B)分子中に少なくとも1つのウレタン結合とフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートを含む樹脂組成物を提供する。また、本発明は、石英または光学ガラスをコアとし、クラッド材がコアよりも低い屈折率を有する光ファイバーにおいて、クラッド材が前記樹脂組成物の硬化物であるプラスチッククラッド光ファイバーを提供する。

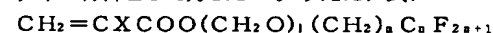
【0005】 光ファイバーの構造NAは次式で表される。

$$NA = \sqrt{(n_1^2 - n_2^2)}$$

[式中、 n_1 はコアの屈折率、 n_2 はクラッドの屈折率を表す]

従ってNAを増大させるためにはコアの屈折率を増大させるか、あるいはクラッドの屈折率を低下させばよい。本発明は低屈折率であり、かつ機械的強度に優れた樹脂組成物硬化物をクラッドとすることで、光ファイバーのNAを増大させ、かつ圧着式コネクタの適用を可能とするものである。

【0006】 樹脂組成物の屈折率を低減するためには、組成物中の成分がフッ素原子を有する化合物であることが好ましい。また、透明性に優れるアクリル樹脂が光ファイバ材料として好ましい。ゆえに、式：



[式中、Xは水素またはメチル基、 l は0または1、 m は1または2、 n は6~12の整数をあらわす。]又は



[式中、Xは水素またはメチル基、 k は0または1、 l は1または2、 m は6~12の整数、 n は1~12の整数をあらわす。]で示されるフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートが組成物の成分としてふくまれていれ

ば、樹脂組成物の屈折率は低下する。この様なフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレートとして、例えば

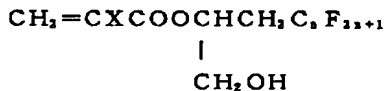
$$\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3, \text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3, \text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_5(\text{CF}_2)_5\text{CF}_3, \text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2(\text{CF}_2)_5\text{C}$$

3
 $F_3, CH_2=C(CH_3)COOCH_2(CH_2)_3(CF_2)_6C$
 $F_3, CH_2=CHCOO(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3, CH_2=$
 $C(CH_3)COOCH_2(CH_2)_2(CF_2)_7CF_3, CH_2=$
 $CHCOOCH_2-O-CH_2(CF_2)_5CF_3, CH_2=C$
 $(CH_3)COOCH_2-O-CH_2(CF_2)_6CF_3, CH_2=$
 $CHCOOCH_2(CF_2)_5CF_2H, CH_2=C(CH_3)C$
 $OOCH_2(CF_2)_5CF_2H, CH_2=CHCOOCH_2-$
 $O-CH_2(CF_2)_5CF_2H, CH_2=C(CH_3)COOC$
 $H_2-O-CH_2(CF_2)_5CF_2H$

が挙げられる。特に、1H, 1H, 2H, 2H-パーフル
 オロデシルアクリレートが好ましい。樹脂組成物は、光
 ファイバー製造時コアガラス上へ均一に、しかも薄肉に
 塗布するため、その粘度が100~10000cps、特
 に500~5000cpsであることが好ましい。ところが、
 前記のフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレ
 ートはいずれも低粘度であるために、樹脂組成物のこ
 れら(メタ)アクリレートの組成比を増すと樹脂組成物の
 粘度も低下し、好ましい粘度を下回ってしまうという問
 題がある。本発明の組成物において、前記のフルオロア
 ルキル基を有する(メタ)アクリレートの量は、樹脂組
 成物100重量部に対して通常、5~90重量部、好ま
 しくは10~50重量部である。我々は鋭意研究の結果、
 フルオロアルキル基とともに水素結合を形成すること
 で粘度を増させるヒドロキシ基および/またはアミノ
 基も有する(メタ)アクリレート(A)、さらに増粘剤と
 して作用する分子中に少なくとも1つのウレタン結合と
 フルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)
 を樹脂組成物に含ませることで粘度を低下させることな
 く屈折率を低下させることに成功した。

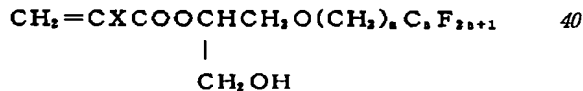
【0007】ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有
 し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレ
 ート(A)は、例えば、式:

【化1】

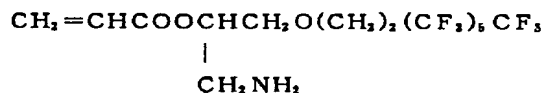


[式中、Xは水素またはメチル基、nは6~12の整数を
 表す。]

【化2】



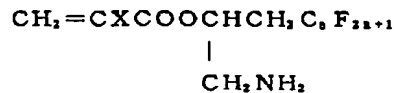
[式中、Xは水素またはメチル基、mは1または2、nは
 6~12の整数を表す。]



および

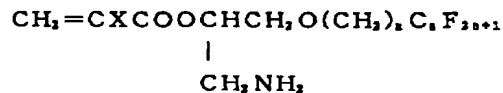
【化9】

【化3】



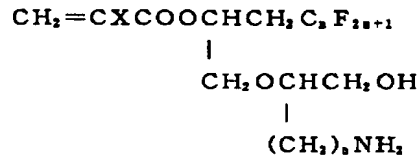
[式中、Xは水素またはメチル基、nは6~12の整数を
 表す。]

【化4】



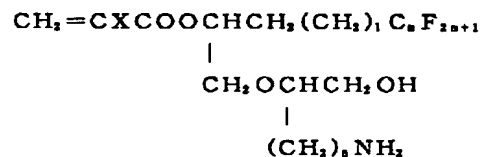
[式中、Xは水素またはメチル基、mは1または2、nは
 6~12の整数を表す。]

【化5】



[式中、Xは水素またはメチル基、mは6~12の整数、
 nは1~3の整数を表す。]、あるいは、

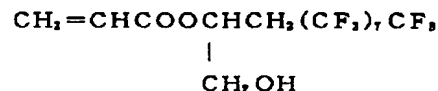
【化6】



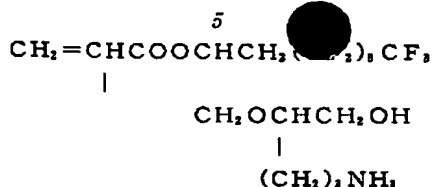
[式中、Xは水素またはメチル基、lは1または2、mは
 6~12の整数、nは1~3の整数を表す。]で示され
 る。

【0008】ヒドロキシ基および/またはアミノ基を有
 し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレ
 ート(A)の具体例は、例えば、

【化7】



【化8】



などである。

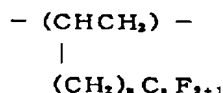
【0009】ヒドロキシ基および／またはアミノ基を有し、かつフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(A)の量は、樹脂組成物100重量部に対して、通常5~95重量部、好ましくは10~70重量部、より好ましくは10~50重量部である。

【0010】分子中に少なくとも1つのウレタン結合とフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)として、例えば、式：

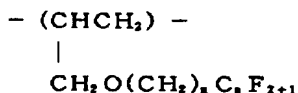


【式中、Xは水素またはメチル基、R₁およびR₃は、式：

【化10】



【化11】



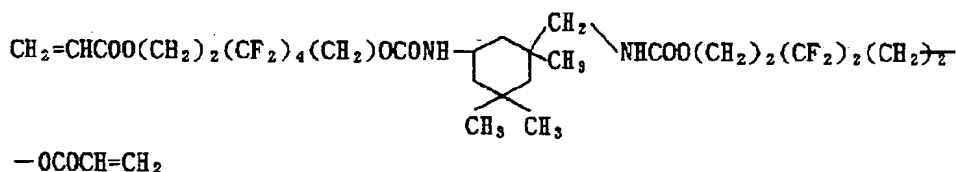
(上記式中、mは1または2、nは6~12の整数を表す。)または、



(上記式中、mは1または2、nは2~8の整数を表す。)で表されるフルオロアルキル基、R₂は



【化12】



等である。

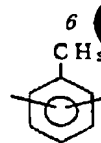
【0012】分子中に少なくとも1つのウレタン結合とフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)の量は、樹脂組成物100重量部に対して通常5~95重量部、好ましくは15~75重量部、より好ましくは30~70重量部、最も好ましくは30~60重量部である。

【0013】本発明の樹脂組成物は、コアガラスとの密着性向上のためにカップリング剤を含有してもよい。カップリング剤の例としては、ジメチルエトキシビニルシラン、トリエトキシビニルシラン、ジメチルメトキシビニルシラン、トリメトキシビニルシラン、3-メタクリ

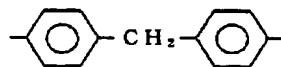
(4)

特開平7-218734

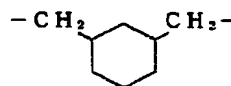
*



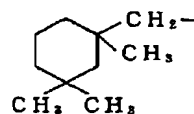
【化13】



【化14】



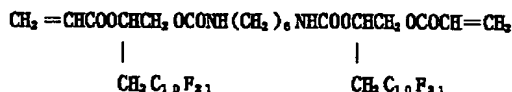
【化15】



等で表されるアルキル基、アリール基または環状アルキル基である。]で示される化合物が挙げられる。

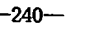
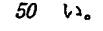
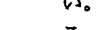
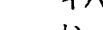
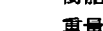
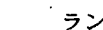
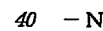
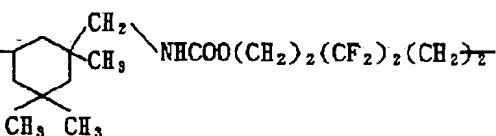
20 【0011】分子中に少なくとも1つのウレタン結合とフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート(B)の具体的な例は、例えば

【化16】



【化17】

*



ロキシプロピルトリメトキシシラン、3-(N-アリル-N-メタクリロイル)アミノプロピルトリメトキシシラン等を挙げることができる。カップリング剤の量は、樹脂組成物100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

【0014】本発明の樹脂組成物の硬化方法は、光ファイバーの生産性の点から紫外線硬化によることが好ましい。紫外線の量は、一般的に0.01~10 J/cm²である。このため本発明の樹脂組成物は、光重合開始剤をさらに含有してもよい。光重合開始剤は、紫外線照射により容易にラジカルを発生する化合物であることが好ましい。光重合開始剤の例は、ベンゾフェノン、アセトフェ

7
 ノン、ベンジル、ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンジルジメチルケタール、 α, α' -アゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンなどである。1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オンが特に好ましい。
 光重合開始剤の量は、樹脂組成物100重量部に対して、通常、0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部である。

10

【0015】

【実施例】

実施例1~3および比較例1~6

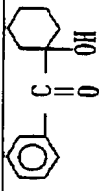
石英ガラスロッドを外径200 μ mに線引した直後、表1に示す組成の樹脂組成物を塗布し、紫外線（線量：1 J/cm²）硬化させて、外径230 μ mのプラスチックラッド光ファイバを得た。未硬化の樹脂組成物の25℃における粘度および硬化後の25℃における波長589nmの屈折率、ならびにこれら樹脂組成物より得られたプラスチックラッド光ファイバの構造NAを表2に示す。

【0016】

【表1】

[0017]

表1

	実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
ウレタンアクリレート *1	38	38	38	38	38	38	58	—	—
コポリマー *2	—	—	—	—	—	—	—	38	38
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCHCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ CH_2OH	45	20	—	55	5	—	—	20	5
$\text{CH}_2=\text{CHCOOCHCH}_2\text{C}_8\text{F}_{17}$ CH_2NH_2	—	—	20	—	—	—	—	—	—
$\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{C}_8\text{F}_{17}$	15	40	40	5	55	60	40	40	55
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{OC}_2\text{H}_5$	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	1	1	1	1	1	1	1	1	1

【表2】

注) *1 $\text{CH}_2=\text{CHCOOCHCH}_2\text{CONH}(\text{CH}_2)_6\text{NHCOCCHCH}_2\text{OCOCCH}=\text{CH}_2$

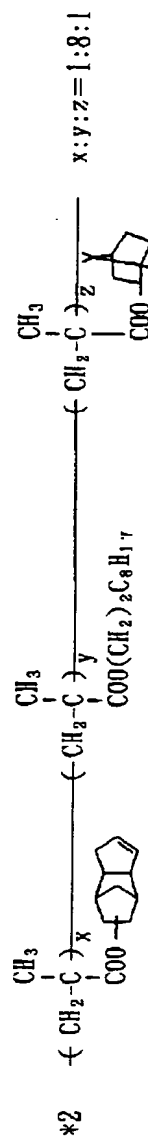


表 2

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6
樹脂組成物特性	粘度 (cps, 25℃)	2520	1710	1660	4460	90	90	3280	1200	80
	硬化後屈折率 (589nm, 25℃)	1.370	1.366	1.367	1.373	1.364	1.365	1.374	1.387	1.383
ファイバー特性	構造NA	0.50	0.51	0.51	0.49	—*	—*	0.49	0.45	—*

注) * : 低粘度の為、光ファイバー作製できず

【0018】

【発明の効果】本発明のプラスチックラッド光ファイバーは、従来に比べNAが大きいため、光源からの光を効率的に光ファイバーへ取り込むことができる。従って

同一光源素子を使用した場合、本光ファイバーは従来に比べより長い距離へ光を伝送することが可能であり、光通信システム用、ライトガイド用光ファイバーとして有用である。

フロントページの続き

(72)発明者 児嶋 啓之

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号
住友電気工業株式会社大阪製作所内

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

☐ BLACK BORDERS

☒ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES

☐ FADED TEXT OR DRAWING

☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING

☐ SKEWED/SLANTED IMAGES

☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS

☐ GRAY SCALE DOCUMENTS

☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT

☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.